

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-232002**

(43)Date of publication of application : **05.09.1997**

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : **08-032460**

(71)Applicant : **SONY CORP**

(22)Date of filing : **20.02.1996**

(72)Inventor : **KOMARU TOKUO**

TANIZAKI HIROAKI

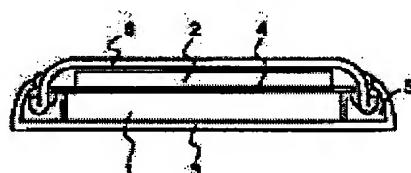
NAGAMINE MASAYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain the destruction of an electrode following a charging/ discharging cycle, to improve high capacity, long time reliability, and battery capacity, by constituting a battery of a positive electrode composed of a metallic oxide containing Li and Ni, a negative electrode composed of iron oxide doping/dedoping the Li and a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: Slurry; wherein a positive electrode mixture, obtained by mixing (a metallic oxide containing the Li and Ni in a formula LiNixM(1-x)O_2 ($0.5 \leq x \leq 0.95$, M: transition metals and/or Al), a conductive agent, and a binding agent), is dispersed in a solvent; is dried and powdered, and then compressedly formed together with a carrier to obtain a positive electrode 1. The positive electrode 1 is put into an aluminum clad can 3, and thereon a separator 4 is placed to inject a nonaqueous electrolyte. Then, a negative electrode 2; composed of iron oxide for doping/dedoping the Li, the conductive agent, and the binding agent; is placed onto the separator 4 to be sealed by an insulating gasket 5 and an anode cup 6.



Partial translation of JP A Hei 9-232002 entitled "Non-aqueous electrolyte secondary battery"

[0011]

In the non-aqueous electrolyte secondary battery according to the invention, the crystal lattice of the iron oxide used in the negative electrode expands upon charge and contracts upon discharge, while the crystal lattice of the lithium nickel based oxide used in the positive electrode contracts upon charge and expands upon discharge. Therefore, the expansion and contraction of these crystal lattices are lessened. Also, there is not so much change in the total volume of the positive electrode and the negative electrode between charge and discharge. For these reasons, electrode destruction caused by charge/discharge cycles is suppressed, and a long cycle life can be achieved.

(3)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-232002

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl.
H 01 M 10/40
4/02
4/58

識別記号 庁内整理番号
F I
H 01 M 10/40
4/02
4/58

技術表示箇所
Z
C
D

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-32460

(22)出願日 平成8年(1996)2月20日

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者 小丸 篤雄
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
-1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内
(72)発明者 谷崎 博章
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
-1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

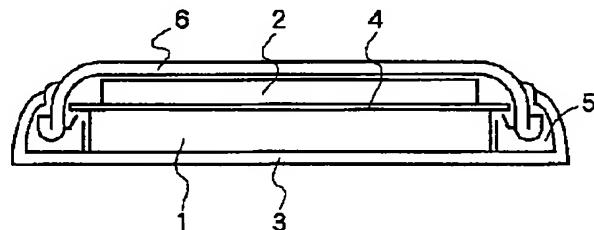
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクルの進行に伴う電極の破壊を抑制し、長いサイクル寿命を実現させ、電池の高容量化を図り、長期信頼性と安全性を兼ね備えた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくともリチウムとニッケルを含む金属酸化物からなる正極1と、リチウムをドープ、脱ドープする鉄酸化物からなる負極2と、非水電解液とからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともリチウムとニッケルを含む金属酸化物からなる正極と、リチウムをドープ、脱ドープする鉄酸化物からなる負極と、非水電解液とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】金属酸化物が $L_i N_i \cdot M_{(x)} O$
 $_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.95$ 、Mは遷移金属及びA1の中
 から選択された少なくとも1種)であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル用電子機器の電源等に用いられるリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩により、電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進み、これら電子機器には、エネルギー密度の高い二次電池が要求されている。従来、これら電子機器に使用される二次電池としてニッケル・カドミウム電池や鉛電池などが挙げられるが、これら電池では、エネルギー密度が高い電池を得るという点で不十分であった。

【0003】このような状況下で、負極にリチウムやリチウム合金、また正極にリチウムコバルト複合酸化物などのリチウム複合酸化物を用いた非水電解液二次電池の研究・開発が行われている。このリチウム二次電池は、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特性を有する。しかしながら、リチウム二次電池は、充放電時に金属リチウムの溶解、析出を伴うため、充電時に負極に析出したリチウムがデンドライト状に結晶成長して正極に達する、即ち内部ショートに至る可能性がある。また、この確率は、充放電サイクルの進行に伴って増加する傾向が見られ、安全性や信頼性の点から好ましくなく、実用化への大きな障害となっている。

【0004】このような金属系リチウムを負極とするリチウム二次電池の持つ問題点を克服した電池系として、リチウムイオン二次電池がある。この電池は、リチウムイオンが正極と負極とを行き来するいわゆるロッキングチェアー型の電池システムであり、負極材料中にリチウムイオンを格納することができる所以金属リチウムを析出することができない。したがって、良好な充放電サイクル特性や安全性を示す。また、このリチウムイオン二次電池は、リチウム二次電池に比べ、急速充放電特性や低温特性にも優れている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】現在、実用化されているリチウムイオン電池には、正極にリチウムコバルト酸化物を用い、負極に炭素材料を用いたもの等があり、これらは、4V級の作動電圧を示す。しかしながら、ポー

タブル用電源としては、今後の電子技術の進歩により電子機器の駆動電圧が低下していくことが予想されており、これに伴い3V級、2V級といった現在のリチウムイオン二次電池よりも低い作動電圧を有した電池システムが要求されている。

【0006】前記電池システムの負極材料には、使用可能な材料が種々報告されているが、特に資源として存在量が多いことから、鉄酸化物が注目されている。特開平3-112070号公報においては、負極材料に鉄酸化物を使用し、正極材料に $L_i C o O_2$ (リチウム・コバルト酸化物)、または $L_i M n_2 O_4$ (リチウム・マンガン酸化物) を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている。

【0007】しかしながら、負極に鉄酸化物を、正極にリチウム・コバルト酸化物を用いた電池では、4.2V定電圧電流での放電容量が $135 mAh/g$ と大きく、比較的大きな電池容量が得られるものの、サイクルの進行に伴って電極の破壊が起り、充分なサイクル寿命が得られなかった。正極にリチウム・コバルト酸化物、負極に鉄酸化物を用いた二次電池においては、鉄酸化物が充電時に膨張、放電時に収縮するのに対し、正極のリチウム・コバルト酸化物も同様に充電時に大きく膨張、放電時に収縮するため、充電時における正極と負極のぶつかり合いがあり、サイクルの進行に伴って電極の破壊が起こる。

【0008】また、マンガンはコバルトに比べ資源的に豊富であるが、正極にリチウム・マンガン酸化物を用いた電池では、4.2V定電圧電流での放電容量が $120 mAh/g$ と小さく、電池容量の点で満足できるものではない。

【0009】本発明は、上述のような問題点に鑑みてなされたものであり、充放電サイクルの進行に伴う電極の破壊を抑制し、長いサイクル寿命を実現させ、電池の高容量化を図り、長期信頼性と高い電池容量を兼ね備えた安全性の高い非水電解液二次電池の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液二次電池は、少なくともリチウムとニッケルを含む金属酸化物からなる正極と、リチウムをドープ、脱ドープする鉄酸化物からなる負極と、非水電解液とからなることを特徴とする。

【0011】本発明に係る非水電解液二次電池においては、負極に用いた鉄酸化物の結晶格子が充電時に膨張、放電時に収縮するのに対し、正極に用いたリチウム・ニッケル系酸化物の結晶格子が充電時に収縮、放電時に膨張するので、互いの結晶格子の膨張・収縮が緩和される。また、充放電における正極と負極の総体積がそれほど変わらない。これらのことにより、充放電サイクルの進行に伴う電極の破壊が抑制されて、長いサイクル寿命が実現できる。

【0012】さらに、リチウム・ニッケル系酸化物は、リチウム・コバルト酸化物やリチウム・マンガン酸化物より単位重量当たりの容量が大きいため、電池の高容量化が可能となる。また、ニッケルは、コバルトに比べ資源的にも豊富であるため、工業的価値が大きい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムを含有し、少なくともNiを含むリチウム・ニッケル系金属酸化物からなる正極と、リチウムをドープ、脱ドープする鉄酸化物からなる負極と、非水電解液とからなる。

【0014】上記リチウム・ニッケル系酸化物からなる正極は、 $\text{LiNi}_{x}\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.95$) と表されるとき、Mは遷移金属及びA1の中から選択された少なくとも1種であることが好ましい。遷移金属としては、Co、Mn、Fe、Ti、Vがさらに好ましい。

【0015】 $\text{LiNi}_{x}\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ において、 $0.95 \leq x \leq 1$ の場合 (LiNiO_2 を含む) には、充電電圧をリチウム参照極基準で 4.1 V に規制するのが望ましい。これは、4.1 V から 4.2 V の電位領域で LiNiO_2 の結晶構造が変化するため、充放電サイクルを繰り返すとその充電容量が著しく減衰するためである。

【0016】また、負極材料である鉄酸化物としては、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 が代表的である。さらにその結晶系としては、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\eta-\text{Fe}_2\text{O}_3$ があり、調整方法や条件出発物質等により様々な結晶形態が得られる。その中でも、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成式において $0 \leq x \leq 6$ のリチウムをドープ、脱ドープすることが可能であり、大容量が期待できる。

【0017】非水電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。電解質としては、この種の電池に用いられるものであれば一種類以上混合し使用可能であり、 LiPF_6 が好適であるが、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB(C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等も使用可能である。

【0018】ところで、図1に示すように、リチウム・

ニッケル系酸化物 (Li_xNiO_2) は、リチウムを脱ドープ (充電) すると収縮、ドープ (放電) すると膨張し、リチウム・コバルト酸化物 (Li_xCoO_2) は、その反対にリチウムを脱ドープ (充電) すると膨張、ドープ (放電) すると収縮する。一方、図2に示すように、負極である鉄酸化物 ($\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$) は、脱ドープ (放電) すると収縮、ドープ (充電) すると膨張する。

【0019】そのため、リチウム・コバルト酸化物を正極とする時には、負極である鉄酸化物用の結晶格子の膨張・収縮と同様の現象を示すため、充放電サイクルの進行に伴って電極の破壊が進行しやすい。一方、リチウム・ニッケル系酸化物を正極とする時には、負極である鉄酸化物の結晶格子の膨張・収縮と反対の現象を示すため、互いの結晶格子の膨張・収縮を緩和して充放電サイクルの進行に伴う電極の破壊が起こらず、その結果長いサイクル寿命が可能となる。

【0020】また、リチウム・ニッケル系酸化物は、リチウム・コバルト酸化物が Li_xCoO_2 の組成において $0.4 \leq x \leq 1$ の範囲でドープ・脱ドープ可能であるのに対し、 Li_xNiO_2 の組成において $0 \leq x \leq 1$ の範囲でリチウムをドープ、脱ドープ可能である。そのため、リチウム・ニッケル系酸化物を正極材料に用いた場合には、4.2 V 定電圧充電での充電容量が 150 ~ 220 mA h/g と大きく、リチウム・コバルト酸化物を用いた場合よりも大きな電池容量を得ることが可能となる。

【0021】また、ニッケルは、コバルトに比べ資源的にも豊富であるため、工業的価値が大きい。

【0022】

【実施例】以下、本発明に係る非水電解液二次電池の好適な実施例を図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、本実施例に限定されるものではないことは云うまでもない。

【0023】実施例1

本実施例で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を図3に示す。まず、この電池の正極1は、次のようにして作製した。水酸化リチウム1モルと硝酸ニッケル1モルを混合し、空気中、800°Cで6時間焼成し、 LiNiO_2 を合成した。得られた LiNiO_2 を粒径 5 μm に粉碎し、これを正極活性物質として91重量部、導電剤としてグラファイトを6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部混合して正極合剤とし、これを溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。そして、この正極合剤スラリーを乾燥、粉碎後、アルミッシュとともに圧縮成形し、正極1を作製した。

【0024】負極2を次のようにして作製した。 $\alpha-\text{FeO(OH)}$ (III) を空気中、600°Cで3時間焼成し、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を得た。得られた $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を粒径 1 μm に粉碎し、これを負極活性物質として88重量部、導電剤としてニッケル粉末9重量部、結着剤として

ポリフッ化ビニリデンを3重量部混合して負極合剤とし、これを溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。そして、この負極合剤スラリーを乾燥、粉碎後、ステンレスメッシュとともに圧縮成形し、負極2を作製した。

【0025】次いで、図3に示すように、正極1をアルミクラッドカン3に入れ、その上にポリプロピレン多孔膜のセパレータ4を置き電解液を注入した。電解液は、エチレンカーボネートと、ジエチレンカーボネートの等容量混合溶媒中に、電解質としてLiPF₆を1 mol/1の割合で溶解したものを使用した。続いて負極2をセパレータ4の上に入れ、絶縁ガスケット5とアノードカップ6で封口した。これをかしめて電池内の気密性を保持させ、コイン型電池（実施例1）を作製した。

【0026】実施例2

正極活物質にLiNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O₂を用いた以外は、実施例1と同様にコイン型電池（実施例2）を作製した。

【0027】正極活物質のLiNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O₂は、水酸化リチウム1モル、硝酸ニッケル0.7モル、酸化コバルト（III）0.2モル、水酸化アルミニウム0.1モルを混合し、空気中、750°Cで5時間焼成して得た。これを粒径5 μmに粉碎した。

* 【0028】比較例1

正極活物質にLiCoO₂を用いた以外は、実施例1と同様にコイン型電池（比較例1）を作製した。

【0029】正極活物質のLiCoO₂は、炭酸リチウム0.5モルと酸化コバルト（III）を1モルを混合し、空気中、900°Cで5時間焼成して得た。これを粒径5 μmに粉碎した。

【0030】比較例2

正極活物質にLiMn₂O₄を用いた以外は、実施例1と同様にコイン型電池（比較例2）を作製した。

【0031】正極活物質のLiMn₂O₄は、炭酸リチウム0.5モルと二酸化マンガンを1モルを混合し、空気中、850°Cで3時間焼成して得た。これを粒径3 μmに粉碎した。

【0032】実施例1、実施例2、比較例1、比較例2の電池についてそれぞれサイクル試験を行った。サイクル試験は、最大充電電圧3.7V、充電電流2mAの定電流定電圧充電を60時間行った。なお、実施例1については、最大充電電圧3.6Vとしての充電も行った。

20 この初充電後に電池を解体し、リチウム参照極に対する電位を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	正極電圧 (V)	負極電圧 (V)
実施例1（最大充電電圧3.7V）	4.2	0.5
実施例1（最大充電電圧3.6V）	4.1	0.5
実施例2（最大充電電圧3.7V）	4.2	0.5
比較例1（最大充電電圧3.7V）	4.2	0.5
比較例2（最大充電電圧3.7V）	4.2	0.5

【0034】同様に、実施例1、実施例2、比較例1、比較例2の電池についてそれぞれサイクル試験を行った。サイクル試験は、最大充電電圧3.7V、充電電流2mAの定電流定電圧充電を60時間行い、1mAの定電流で終止電圧0.5Vまで放電を行った。なお、実施例1においては、最大充電電圧3.6Vとしての充電も行った。その時のサイクル初期の放電曲線を図4に示す。

【0035】正極活物質にLiNiO₂を用いた実施例1の電池においては、表1に示すように、初充電後の正極電位が4.2Vであり、この時の正極活物質の単位重量当たりの充電容量が240mA h/gであった。その後の放電では、図4に示すように、100mA hの最も大きな電池容量が得られた。

【0036】また、正極活物質にLiNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O₂を用いた実施例2の電池においては、初充電後の正極電位が4.2Vであり、この時の正極活物質の単位重量当たりの充電容量が200mA h/gであった。その後の放電では、90mA hの大きな電池容量が得ら

れた。

【0037】一方、比較例1の電池は、正極活物質にLiCoO₂を用いているが、初充電後の正極電位が4.2Vであり、この時の正極活物質の単位重量当たりの充電容量が145mA h/gと小さいため、得られた初期電池容量が78mA hと小さかった。

40 【0038】また、比較例2の電池は、正極活物質にLiMn₂O₄を用いているが、初充電後の正極電位が4.2Vであり、この時の正極活物質の単位重量当たりの充電容量が120mA h/gと更に小さいため、得られた初期電池容量が62mA hと最も小さかった。

【0039】次に、前記充放電条件により、50サイクルまで充放電を行ったときのサイクル数に対する電池容量の変化を調べた。その結果を図5に示す。

【0040】最も容量が大きかった実施例1の電池では、図5に示すように、最大充電電圧3.7Vとして充放電サイクルを行った時、正極活物質の劣化により、サイクルの進行に伴う容量の低下が激しかった。しかしながら、最大充電電圧3.6Vとして充放電サイクルを行

った実施例1の電池では、良好なサイクル特性が得られた。最大充電電圧3.6Vとして充放電サイクルを行った実施例1の電池では、表1及び図4に示すように、初充電後の正極電位は4.1Vであり、正極電位4.2Vの時に比べ、正極活性物質の単位重量当たりの充電容量は215mA·h/g、電池容量も90mA·hとやや小さくなるが、充電電圧を低くすることにより正極活性物質の劣化が抑制され、長いサイクル寿命が得られた。

【0041】また、正極活物質に $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Al_{0.1}O_2$ を用いた実施例2の電池においても、正極に $LiNiO_2$ を用いた実施例1の電池とほぼ同等の電池容量と長いサイクル寿命が得られた。

【0042】一方、正極活物質に LiCoO_2 を用いた比較例 1 の電池では、サイクルの進行に伴う電池容量の低下が大きく、電池性能の長期信頼性に欠けていた。

【0043】また、正極活物質に LiMn_2O_4 を用いた比較例 2 の電池では、実施例 1、実施例 2 の正極活物質にリチウム・ニッケル系酸化物を用いた電池に比べると、サイクル寿命は短く、前記の通り、充分な電池容量が得られなかつた。

【0044】以上の結果から明らかのように、負極に鉄酸化物を用いるリチウムイオン二次電池において、正極にリチウム・コバルト酸化物を用いた電池は、充放電サイクルに伴い電極の破壊が進むためサイクル寿命が短かった。また、正極にリチウム・マンガン酸化物を用いた電池は、充分な電池容量が得られなかつた。このことから、リチウム・コバルト酸化物やリチウム・マンガン酸化物は、鉄酸化物を負極活性物質に用いたリチウムイオン二次電池の正極活性物質として不適当である。

【0045】一方、正極にリチウム・ニッケル系酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$) を用いた電池は、充放電サイクルの進行に伴う電極破壊が抑制できるため、長いサイクル

* クル寿命を得ることができ、かつ、リチウム・ニッケル系酸化物の活物質単位重量当たりの放電容量が大きいことから、大きな電池容量を得ることが可能となる。

【0046】また、正極にリチウム・ニッケル系酸化物として LiNiO_2 を用いる場合には、充電電圧をリチウム参照極基準で 4.1 V に規制することによって、長いサイクル寿命が得られる。

[0047]

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発

- 10 明の非水電解液二次電池においては、充放電サイクルの進行に伴う電極の破壊を抑制して長いサイクル寿命を実現させ、電池の高容量化を図り、長期信頼性と高い電池容量を兼ね備え、安全性の高い非水電解液二次電池を得ることができる。

【0048】また、本発明は、鉄酸化物を負極に用いた電池システムにおいて、有用、実用的であり、その工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウムがドープされたリチウム・ニッケル酸化物とリチウム・コバルト酸化物との結晶格子の体積変化率を示す特性図である。

【図2】リチウムがドープされた鉄酸化物の結晶格子の体積変化率を示す特性図である。

【図3】本発明を適用したコイン型リチウムイオン二次電池の概略縦断面図である。

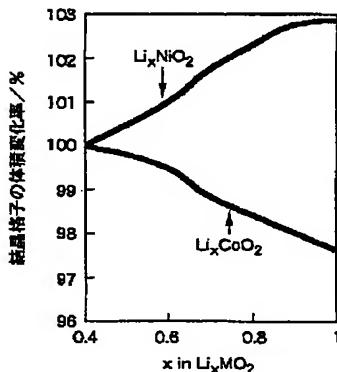
【図4】電池容量と電位の関係を示す特性図である。

【図5】サイクル数と容量比の関係を示す特性図である

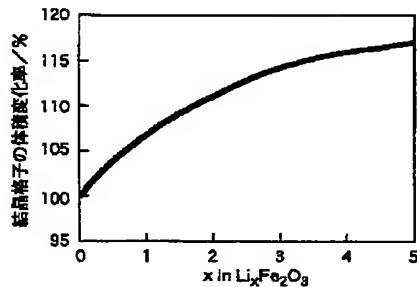
【符号の説明】

- 1 正極、2 負極、3 アルミクラッドカン、4 セパレーター、5 絶縁ガスケット、6 アノードカップ

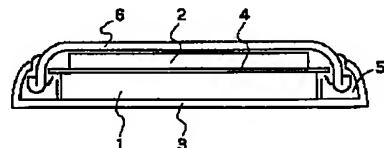
[1]



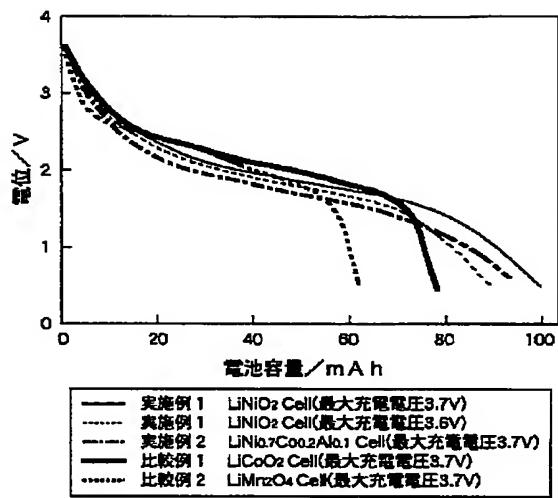
(2)



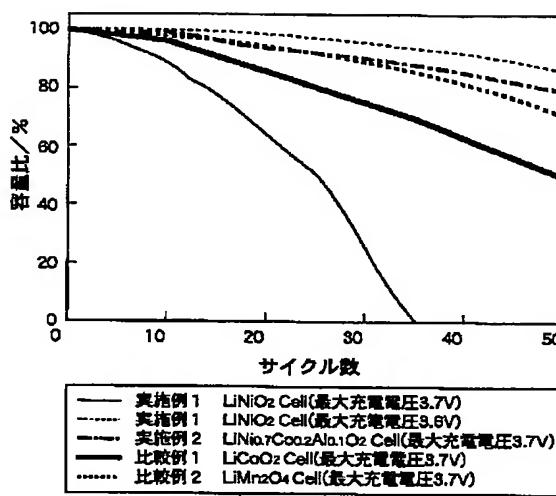
[X 3]



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
－1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内